

УДК 544.6.018.47-036.5

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОДИСПЕРСНОГО Li_3N НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

П.А. Голубев, Г.З. Тулибаева*, Н.И. Шувалова*, О.В. Ярмоленко*

(Физико-химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова)

Полимерные электролиты являются важным компонентом различных электрохимических приборов (электрохромные дисплеи, электролюминесцентные приборы) и в первую очередь наиболее перспективных литиевых аккумуляторов. Замена жидкого органического электролита на твердый полимерный электролит в литиевых аккумуляторах расширяет сферу их применения от питания микроэлектроники до электродвигателей.

Получение полимерного электролита с высокими электрохимическими показателями является важной научной задачей. Для этого кроме варьирования различных полимерных матриц используют метод модификации состава электролита, т.е. используют добавки различной природы (органические и неорганические) и в различном фазовом состоянии (жидкие и твердые).

Проводимость практически полезных полимерных электролитов должна превышать 10^{-5} См/см при комнатной температуре. В работах [1–6] была предложена и развита концепция улучшения физико-химических свойств полимерных электролитов добавками тонкоизмельченных порошков Al_2O_3 , LiAlO_2 , SiO_2 , TiO_2 и др. Авторы [6] модифицировали полимерный электролит на основе полиэтиленоксида тонкодисперсными порошками Al_2O_3 с размером частиц 1 и 10^{-3} мкм. При сравнении добавок керамических порошков с различными размерами (менее 10 мкм и наночастиц 10^{-2} мкм) найдено, что наночастицы повышают проводимость на порядок больше, чем частицы размером 10 мкм.

Целью данной работы является изучение влияния добавки Li_3N на физико-химические свойства полимерного гель-электролита (ПГЭ) на основе полиэфирдиакрилата [7].

Li_3N является твердым кристаллическим веществом, неустойчивым на воздухе (нитрид лития быстро реагирует с молекулами воды с образованием аммиака). Li_3N – один из наиболее известных и перспективных материалов с высокой ионной проводимостью, которая составляет 10^{-4} См/см при 25°C [8].

Ранее нами было показано [9], что присутствие нитрида лития на поверхности литиевого анода уменьшает сопротивление переноса заряда на границе литий/полимерный электролит. Поэтому изучение данного соединения в качестве добавки к полимерному электролиту и его влияние на электрохимические свойства самого полимерного гель-электролита и его границы с Li (металл) представляет интерес.

В данной работе нитрид лития был получен при действии сухого азота на металлический литий в течение 5 часов при 100°C . Рентгенофазовый анализ образцов проводили на приборе *ARL X'TRA Thermo Electron* с использованием $\text{Cu K}\alpha 1/\text{K}\alpha 2$ излучения с полупроводниковым датчиком *Peltier* на q-q-геометрии съемки. Анализ полученной рентгенограммы показал, что образец содержит 93,7% Li_3N . Измельчение Li_3N проводили на шаровой мельнице (*Pulurissette 6 фирмы FRITSCHE*, произв. Германия) в атмосфере аргона. Размер частиц составил 100 нм.

Затем были приготовлены тонкие пленки полимерного гель-электролита на основе 20 мас.% полиэфирдиакрилата [7] и 1 М раствора LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат/ γ -бутиролактон (1:1 по массе) с введением 0,5 мас.% и 1,0 мас.% мелкодисперсного порошка Li_3N . В отличие от исходных прозрачных пленок, пленка с добавлением Li_3N была темная с вкраплениями неорганического наполнителя.

Приготовленные пленки гель-электролита были исследованы методом электрохимического импеданса в диапазоне частот от 12 до 10^5 Гц при амплитуде измерительного сигнала 10 мВ, используя “*Impe-*

*Институт проблем химической физики РАН; e-mail: oyatm@icp.ac.ru).

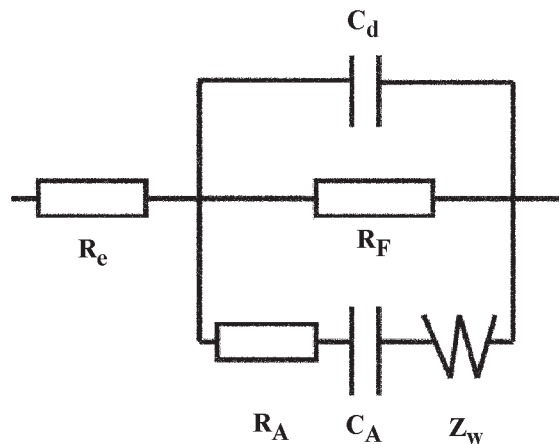


Рис. 1. Эквивалентная схема электрохимической ячейки с обратимыми электродами, где R_e – объемное сопротивление электролита, R_F – сопротивление переноса заряда, C_{dl} – емкость двойного слоя, R_A – сопротивление адсорбции, C_A – емкость адсорбции, Z_w – импеданс диффузии

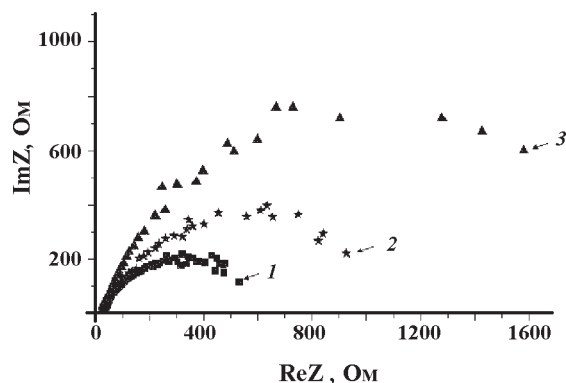


Рис. 2. Спектры импеданса полимерного гель-электролита в симметричной ячейке Li/ПГЭ/Li при комнатной температуре с добавкой: 1 – без добавки нитрида лития; 2 – с добавлением 0,5 мас.% нитрида лития; 3 – с добавлением 1,0% нитрида лития

dancemeter Z-350m” фирмы “Elins” (Россия) в симметричных ячейках с двумя литиевыми электродами. Все операции с нитридом лития и с металлическим литием проводили в сухом аргоновом перчаточном боксе. Годографы импеданса обрабатывали в соответствии с моделью адсорбционной релаксации двойного электрического слоя (рис. 1), предложенной Е.А. Укше и Б.М. Графовым [10]. Полученные спектры импеданса представлены на рис. 2. Расчет параметров эквивалентной схемы проводили с помощью программы ZView2. Для начала расчета необходимо задать R_e – объемное сопротивление электролита, которое можно определить из экспериментального го-

дографа. На рис. 2 видно, что годограф представляет собой полуокружность. Начало полуокружности (при высоких частотах – 350 кГц) на оси ординат и является R_e . Далее при фиксированном R_e программа рассчитывает остальные параметры эквивалентной схемы. После результатов первого расчета фиксируется R_F – сопротивление переноса заряда, которое определяется с наименьшей ошибкой. Для уточнения остальных параметров фиксируется R_e и R_F . Постепенно фиксируя очередной параметр, находим уточненные значения остальных составляющих эквивалентной схемы. Результаты расчетов импеданса по программе ZView2 приведены в таблице.

**Удельная проводимость и сопротивление переноса заряда
гель-электролитов в зависимости от добавки Li_3N при 20°C**

№	Количество Li_3N , %	Толщина пленки, см	$\sigma_{\text{уд}}$, См/см	R_{F} , Ом·см ²
1	0	0,021	$8,75 \cdot 10^{-4}$	281
2	0,5	0,033	$2,10 \cdot 10^{-3}$	434
3	1,0	0,020	$8,8 \cdot 10^{-4}$	772

Из таблицы видно, что введение 0,5 мас.% мелко-дисперсного Li_3N улучшает объемную проводимость полимерного электролита в 2,4 раза, а дальнейшее увеличение (1,0 мас.%) Li_3N не изменяет эту характеристику. Это можно объяснить тем, что при введе-

нии небольшого количества Li_3N (0,5 мас.%) транспорт ионов лития облегчается за счет возникновения новых путей для движения Li^+ . При увеличении количества данных частиц (до 1 мас.%) этот эффект нивелируется, т.е. при одновременном возникновении новых путей для транспорта Li^+ слишком большое количество наноразмерных частиц мешают движению ионов лития. Сопротивление переноса заряда на границе полимерный гель-электролит/ Li в обоих случаях увеличивается.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение нанодисперсных частиц Li_3N в состав полимерного гель-электролита облегчает транспорт ионов лития внутри полимерной матрицы, при оптимальной концентрации 0,5 мас.% (в 2,4 раза). На границе с металлическим литием, наоборот, добавка Li_3N увеличивает сопротивление переноса заряда в 1,5 раза, что говорит о затруднении электрохимической реакции $\text{Li}^+ + e \leftrightarrow \text{Li}$ в присутствии Li_3N .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32520).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скудин А. М., Ефимов О. Н., Ярмоленко О. В. // Усп. хим. 2002. **71**. № 4. С. 378.
2. Weston J. E., Steele B. C. H. // Solid State Ionics. 1982. N 7. P. 75.
3. Capuano F., Groce F., Scrosati B. // J. Electrochem. Soc. 1991. **138**. P. 1918.
4. Croce F., Persi L., Ronci F., Scrosati B. // Solid State Ionics. 2000. **135**. P. 47.
5. Chung S. H., Wang Y., Persi L. L., Croce F., Greenbaum S. G., Scrosati B., Plichta E. // J. Power Sources. 2001. **97-98**. P. 644.
6. Krawiec W., Scanlon L. G., Fellner G. P., Vaia R. A., Giannelis E. P. // J. Power Sources. 1995. **54**. P. 310.
7. Розенберг Б. А., Богданова Л. М., Бойко Г. Н., Гурьева Л. Л., Джавадян Э. А., Сурков Н. Ф., Эстрина Г. А., Эстрин Я. И. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2005. **47**. С. 952.
8. Rabenau A. // Solid State Ionics. 1982. **6**. P. 277.
9. Баскакова Ю. В., Ярмоленко О. В., Шувалова Н. И., Тулибаева Г. З., Ефимов О. Н. // Электрохимия. 2006. **42**. С. 1055.
10. Графов Б. М., Укиев Е. А. // Электрохимия. 1974. **10**. С. 1875.

Поступила в редакцию 10.07.08

**INFLUENCE OF FINE-DISPERSED Li_3N ADDITIVE ON
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POLYMER ELECTROLYTE**

P.A. Golubev, G.Z. Tulibaeva, N.I. Shuvalova, O.V. Yarmolenko

(Institute of Problems of Chemical Physics RAS, e-mail: oyarm@icp.ac.ru)

Influence of additives fine-dispersed powder Li_3N on electrochemical properties polymer gel-electrolyte and its interface with metal Lithium is investigated. Lithium nitride was received by reaction of dry nitrogen with metal Lithium within 5 hours at 100 °C, and then it was crushed on a spherical grinding mill in an inert atmosphere. The size of particles has made 100 nanometers. Dependence of an electrochemical impedance of polymer electrolyte on the added amount of fine-dispersed powder of Li_3N – 0,5 w/w% and 1,0 w/w% was measured. It is found, that introduction 0,5 w/w% Li_3N improves volume conductivity of polymer electrolyte in 2,4 times, but further increase amount of Li_3N (1,0 w/w%) does not change this characteristic. On interface with metal Lithium, on the contrary, Li_3N - additive increases charge transfer resistance in 1,5 times that speaks about difficulty of electrochemical reaction $\text{Li}^+ + e \leftrightarrow \text{Li}$ at presence Li_3N .